

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/004161

International filing date: 03 March 2005 (03.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-116665
Filing date: 12 April 2004 (12.04.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 24 March 2005 (24.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

03. 3. 2005

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 4 月 1 2 日
Date of Application:

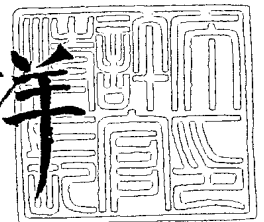
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 1 1 6 6 6 5
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 1 1 6 6 6 5]

出 願 人 横 浜 ゴ ム 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 1 1 月 1 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 4 - 3 1 0 2 2 6 0

【書類名】 特許願
【整理番号】 P2003701
【提出日】 平成16年 4月12日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C08L 21/02
C08K 3/22
C08K 3/34

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内
【氏名】 金成 大輔

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内
【氏名】 桐野 美昭

【特許出願人】
【識別番号】 000006714
【氏名又は名称】 横浜ゴム株式会社

【代理人】
【識別番号】 100099759
【弁理士】
【氏名又は名称】 青木 篤
【電話番号】 03-5470-1900

【選任した代理人】
【識別番号】 100077517
【弁理士】
【氏名又は名称】 石田 敬

【選任した代理人】
【識別番号】 100087413
【弁理士】
【氏名又は名称】 古賀 哲次

【選任した代理人】
【識別番号】 100082898
【弁理士】
【氏名又は名称】 西山 雅也

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 209382
【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9801418

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

ポリマー成分を含む液及びフィラーを含む液をパルス燃焼による衝撃波の雰囲気下にそれぞれの液を同時に噴射して乾燥させることを特徴とするフィラーを含むポリマー組成物を製造する方法。

【請求項 2】

前記フィラー又はフィラーを含む液を、噴射前に前記ポリマー成分を含む液に混合して噴射する請求項 1 に記載のポリマー組成物の製造方法。

【請求項 3】

前記フィラーがカーボンブラック、シリカ、水ガラス、コロイダルシリカ、クレイ及び炭酸カルシウムから選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 又は 2 に記載のポリマー組成物の製造方法。

【請求項 4】

前記ポリマー成分を含む液がゴムラテックスを含む液である請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のポリマー組成物の製造方法。

【請求項 5】

乾燥前の前記ポリマー組成物混合液の 25℃における粘度が 1000 (mPa・s) 以下である請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のポリマー組成物の製造方法。

【請求項 6】

パルス燃焼の周波数が 50 ～ 1200 Hz であり、ポリマー成分を含む液を噴射する乾燥室の温度を 140℃以下とした請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のポリマー組成物の製造方法。

【請求項 7】

請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項の方法で製造されたポリマー組成物。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリマー成分を含む液を用いてポリマー組成物を製造する方法

【技術分野】

【0001】

本発明はポリマー成分を含む液を用いてフィラーを含むポリマー組成物を製造する方法に関し、更に詳しくはポリマー成分を含む液及びフィラーを含む液から生産性及び熱効率が良好でポリマーの品質の劣化を生ずることなく、フィラーを含むポリマー組成物を製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ゴムのラテックス又は有機溶液とフィラーとを液状で混合し、これより溶媒を除去してマスターバッチ又はゴム組成物を得る方法は知られている（例えば特許文献1、2及び3参照）。特に水ガラス、コロイダルシリカ、クレーなどをポリマーに分散させる場合には、水又は有機溶媒中でポリマーとフィラーとを分散させた後、溶媒を除去する方法が行われているが、この方法は長時間を要し、有機溶媒を使用しなければならなかったり、表面部と内部の溶媒量による品質のバラツキが生じたり、フィラーの凝集が生じたりするという現象が避けられなかった。また特許文献2などには、溶媒を含む組成物を高温高せん断のミキサーに投入し、混合中に気化脱水する方法も提案されているが、この場合も高温に曝すことによりポリマーの物性の低下及び高せん断による分子切断が生じるおそれがあるなどの欠点があった。

【0003】

従来のゴム／コロイダルシリカマスターバッチの製造法としては、例えば凍結凝固法（（1）ラテックス／コロイダルシリカの凍結、（2）解凍、凝固、（3）乾燥）やアルコール凝固法（（1）ラテックス／コロイダルシリカのアルコール中への投入、凝固、（2）洗浄、乾燥）などが知られているが、前者には凍結、解凍時間や乾燥時間が長く、シリカの分散不良などの問題があり、後者には多量のアルコールの使用が必要であり、乾燥時間が長く、また溶剤可溶成分は配合できないという問題があった。

【0004】

更に、特許文献4には、フィラーとポリマーラテックスを混合し、得られた混合物に超音波を付与してフィラーとポリマーの塊状物質を分離する技術が開示されているが、この方法でも溶媒（水）をゴムと分離して溶媒を除去しやすくなるものの、その後に熱で乾燥する工程を経ないと完全に水分を除去することは不可能であり、処理時間及び熱履歴の点で多くの問題を残している。

【0005】

【特許文献1】 特開平1-198645号公報

【特許文献2】 特開2000-239397号公報

【特許文献3】 特開2003-321551号公報

【特許文献4】 特開2004-66204号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

従って、本発明は、ポリマー成分を含む液、例えばポリマーラテックス、特に天然ゴムラテックスや乳化重合で得られる合成ゴムラテックス、その他一般的なポリマーラテックスを用いてフィラーを含むポリマー組成物を製造するにあたり、作業性及び熱効率を大幅に改善しかつ従来の加熱乾燥で生じるおそれがあったポリマーの熱劣化やゲル化を抑制して品質のすぐれたポリマー組成物を製造する方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明に従えば、ポリマー成分を含む液及びフィラーを含む液をパルス燃焼による衝撃波の雰囲気下と同時に噴射して乾燥させることによりフィラーを含むポリマー組成物を製

造する方法及びそれから得られるゴム組成物が提供される。

【0 0 0 8】

本発明に従えば、また前記フィラー又はフィラーを含む液を、噴射前にポリマー成分を含む液に混合して噴射するポリマー組成物の製造方法が提供される。

【発明の効果】

【0 0 0 9】

本発明に従えば、酸等による凝固や自然凝固などの従来のプロセスに代えて、パルス燃焼でポリマーを含む液、例えばポリマーラテックスを瞬時に乾燥させるので、生産性及び熱効率の大幅な向上が達成され、また従来の加熱乾燥で生じるポリマーの熱劣化やゲル化が抑制されることにより、ポリマー品質のコントロールがはるかに容易になり、しかもゲル化が抑制されることによりポリマーの粘度が低下し、ゴムの素練り工程などのポリマーのその後の処理が従来より簡略化できるなどという利点がある。

【発明を実施するための最良の形態】

【0 0 1 0】

本発明者らは、ポリマー成分を含む液、例えば天然ゴムや合成ゴムなどのラテックスを含む液とフィラーを混合してスラリー状、ゾル状又は水溶液とした液状物（即ち、スラリー、ゾル又は溶液、以下同じ）をパルス燃焼により発生する衝撃波の雰囲気下に噴射して、溶媒（水、有機溶媒）を除去し、瞬間的に乾燥させることによりマスターバッチなどのポリマー組成物をポリマーの劣化やゲル化を伴うことなく、短時間に、しかも低コストで製造しうることを見出した。

【0 0 1 1】

なお、ポリマー成分を含む液と、フィラーのスラリー、ゾル又は溶液をパルス燃焼による衝撃波の雰囲気中に噴射する方法は、特に限定されないが、例えばポリマーを含む液とフィラーのスラリー、ゾル又は溶液を別々のノズルから同時に噴射してもよいし、それぞれを別々に供給し、噴射直前に一定の割合で出合わせ、これを一つのノズルから噴射してもよいし、あらかじめポリマーラテックスとフィラーのスラリー、ゾル又は溶液を混合し、それを供給してノズルから噴射してもよい。

【0 0 1 2】

フィラーとしては、例えばカーボンブラック、シリカ、コロイダルシリカ、水ガラス、クレイ、炭酸カルシウム、クレイなどを使用するのが好ましい。このようにして処理する乾燥前の混合液の粘度は好ましくは $1000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下、更に好ましくは $800 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であり、これにより、輸送管の詰りや乾燥不良などを効果的に防ぐことができる。

【0 0 1 3】

このように本発明の方法によれば、従来非常に時間のかかっていたウェットマスターバッチなどフィラーなどを含むポリマー混合液の乾燥が瞬時になるため、例えばゴム／フィラーマスターバッチを工業的に十分な処理能力で製造することが可能となる。

また加硫剤などゴム組成物に一般的に配合されるゴム薬を（水）溶液状態で混合し、本発明の方法で乾燥させることにより、従来バンバリーミキサー、ニーダーなどで行っていたゴムへの配合剤の混練工程を大幅に省略することができ、分散を目的とした簡単な練りを経て、直ちに押出しや圧延などの工程にコンパウンドを供給できるようになる。

【0 0 1 4】

本発明に従えば、前述の如く、例えば天然ゴムラテックス、乳化重合によって合成した合成ゴムラテックス又はカチオン重合、アニオン重合、ラジカル重合などの重合により製造したポリマーのラテックス、ゾル又は溶液に、フィラーを混合した混合液を、例えば特開平 6 - 2 8 6 8 1 号公報などに記載のパルス衝撃波を発生させるパルス燃焼機を用いて、乾燥してポリマー組成物を製造する。本発明では、このようなパルス燃焼機を用いて、好ましくは固形分濃度 6 0 重量% 以下のポリマー混合液を、好ましくは周波数 5 0 ~ 1 2 0 0 Hz、更に好ましくは 2 5 0 ~ 1 0 0 0 Hz で、好ましくは温度 1 4 0 °C 以下、更に好ましくは 4 0 ~ 1 0 0 °C の条件下で乾燥室にポリマー混合液を噴射乾燥させることにより、ポリマー組成物を得ることができる。

【0015】

本発明によって乾燥することができるポリマー成分を含む液としては、天然ゴムラテックス、BRやSBRなどの乳化重合ラテックス、溶液重合したゴムの溶液、水溶性ポリマーなどのポリマーのスラリー、ゾル又は溶液などをあげることができる。

【0016】

本発明に従って乾燥させるポリマー混合液の固形分濃度には特に限定はないが、60重量%以下であるのが好ましく、20～50重量%であるのが更に好ましい。この固形分濃度が60重量%を超えると、ポリマー混合液の粘度が高くなり過ぎると同時に、混合液中のポリマーの安定性が低下するため、パルス衝撃波乾燥機に投入する際に、輸送管内部で凝固したり、燃焼室への噴射がうまく行われないなどの不具合が生じるおそれがある。またこの固形分濃度が低すぎる場合は乾燥自体には問題はないが、単位時間に乾燥できるポリマー混合液の量が減り、乾燥効率上問題となるおそれがある。

【0017】

本発明に従ったフィラーを含むポリマー組成物の乾燥方法には、ポリマー組成物に予めその他の配合成分（例えば老化防止剤、各種カーボンブラック、各種シリカ、その他のフィラー、オイル、可塑剤、架橋剤、加硫促進剤、加硫促進助剤、しやく解剤、着色剤、カップリング剤、防腐剤、樹脂、乳化剤）などの第三成分の水溶液、水分散液及び／又は親水性の有機溶媒溶液などをポリマーを含む液、フィラーを含む液の一方又は両方に混合して乾燥させることによりこれらの配合成分を含むポリマー組成物を得ることができる。また、2種又はそれ以上のポリマー成分を含む液を所望の割合であらかじめ混合して、異種ポリマーのブレンドを直接得ることもできる。

【実施例】

【0018】

以下に本発明の実施例を説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものではないことはいうまでもない。

【0019】

実施例1及び比較例1

比較例1として従来の減圧乾燥法で天然ゴムラテックス（タイ産固形分濃度30重量%）2kgとコロイダルシリカ（日産化学（株）製スノーテックス30）1kgとの混合液からのゴム組成物の製造方法を示す。天然ゴムラテックスを採取後、異物を除去し、これにコロイダルシリカを混合し、その混合液に、ギ酸を加えて凝固させ、攪拌及び80℃で減圧乾燥して水分を除去し、ロール混合して所望のゴム組成物を得た。この間の所要時間は表Iに示す通り、10時間15分であった。

【0020】

一方、実施例1ではアンモニア添加により安定化させた比較例1と同じ天然ゴムラテックス2kgを不純物をろ過した後、コロイダルシリカ1kgと混合した混合液を、周波数1000Hz、温度60℃の条件でパルス衝撃波乾燥機（パルテック社製ハイパルコン）を用いて噴射して乾燥させた。実施例1及び比較例1のラテックスの乾燥時間を表Iに対比した。表Iの結果から明らかなように、本発明に従った実施例1では約3リットルのラテックスを処理する乾燥時間が約1.5時間に短縮された。なお、乾燥時間はパルス衝撃波乾燥機の処理能力であり、実際に水分が除去されるのに要する時間は1秒以下である。乾燥機の規模により、単位時間に乾燥できるラテックスの量が決定される。本発明に従った実施例1で用いた乾燥機の処理能力は約2kg/時であった。

【0021】

【表 1】

表 1 : NRラテックス/コロイダルシリカ

比較例 1 (従来例)		実施例 1	
工程	所要時間	工程	所要時間
NRラテックス ／コロイダルシリカ投入		NRラテックス ／コロイダルシリカ投入	
攪拌	5 分	攪拌	5 分
減圧乾燥 (80℃)	10 時間	パルス燃焼乾燥	1.5 時間
ロール混合	10 分	ロール混合	10 分

(注) NRラテックスとコロイダルシリカを先に攪拌混合し、残りの配合剤 (酸化亜鉛、ステアリン酸、硫黄、加硫促進剤) はロールで混合した。

【0022】

実施例 2 及び比較例 2

実施例 1 及び比較例 1 で得られた天然ゴム及びシリカマスターバッチのゴム物性を比較した。即ち、表IIに示す配合において、加硫促進剤と硫黄を除く成分を 1.7 リットルのバンバリーミキサーで 5 分間混練し、140℃に達したときに放出してマスターバッチを得た。このマスターバッチに加硫促進剤と硫黄を 8 インチオープンロールで混練し (温調 40℃)、ゴム組成物を得た。得られた未加硫ゴム組成物を 15×15×0.2 cm の金型中で 150℃で 30 分間加硫して加硫ゴムシートを得、以下に示す試験法でゴム物性を測定した。結果は表IIに示す。

【0023】

300%モジュラス (MPa) : JIS K-6251 (JIS 3 号ダンベル) に準拠して測定

破断強度 : JIS K-6251 (JIS 3 号ダンベル) に準拠して測定

破断伸び : JIS K-6251 (JIS 3 号ダンベル) に準拠して測定

$\tan \delta$ (60℃) : 東洋精機製レオログラフソリッドを用い、初期伸長 10%、動歪み 2%、周波数 20 Hz で測定した (試料幅 5 mm)。

【0024】

表IIの結果から明らかなように、本発明に従った実施例 2 では、ラテックスを瞬間的に乾燥したことによりシリカの分散が向上し、破断特性および粘弾性特性が改良されている。

【0025】

【表2】

表11: シリカマスターバッチのコンパウンド物性

原料名	商品名	比較例 2	実施例 2
<u>配合 (重量部)</u>			
比較例1 マスターバッチ		150	—
実施例1 マスターバッチ		—	150
(うちシリカ量)		(50)	(50)
酸化亜鉛	正同化学 (株) 製 (亜鉛華 #3)	3	3
ステアリン酸	日本油脂 (株) 製 (ビーズステアリン酸)	2	2
硫黄	鶴見化学工業 (株) 製 (金華印微粉硫黄 150 mesh)	1.5	1.5
加硫促進剤	大内新興化学 (株) 製 (ノクセラー NS-F)	1	1
<u>材料物性 (室温)</u>			
300%モジュラス (MPa)		9.2	8.8
破断強度 (MPa)		21.7	26.4
破断伸び (%)		520	600
tan δ (60°C)		0.09	0.07

【0026】

実施例3 及び 比較例3

コロイダルシリカをクレー (クニミネ工業 (株) 製クニピアF) をNRラテックス2kg に対し、300g (1800gの水に分散) を用いた以外は、比較例1 及び実施例1 と同様にしてゴム組成物を得た。所要時間は表11に示す通り2時間に短縮された。

【0027】

【表3】

表111: NRラテックス/クレー

比較例3 (従来例)		実施例3	
工程	所要時間	工程	所要時間
クレー/水混合		クレー/水混合	
水スラリー/NRラテックス混合		水スラリー/NRラテックス混合	
攪拌	5分	攪拌	5分
減圧乾燥 (80°C)	10時間	パルス燃焼乾燥	2時間
ロール混合	10分	ロール混合	10分

(注) NRラテックスとクレーを先に攪拌混合し、次に残りの配合剤 (酸化亜鉛、ステアリン酸、硫黄、加硫促進剤) をロールで混合した。

【0028】

実施例4 及び 比較例4

実施例3 及び 比較例3 で得られた天然ゴム及びクレーマスターバッチゴム物性を表IVに

示す配合において、実施例 2 及び比較例 2 と同様にして比較した。即ち加硫促進剤と硫黄を除く成分を 1.7 リットルの密閉型ミキサーで 5 分間混練し、140℃に達したときに放出してマスターバッチを得た。このマスターバッチに加硫促進剤と硫黄を 8 インチオープンロールで混練し、ゴム組成物を得た。

【0029】

次に得られたゴム組成物を 15×15×0.2 cm の金型中で 150℃で 30 分間加硫して加硫ゴムシートを調製し、上に示した試験法で 300%モジュラス、破断強度及び破断伸びを測定し、また以下の方法で通気度を測定した。結果は表 IV に示す。表 IV の結果から明らかなように、本発明の方法によれば、クレーの分散が向上し、破断特性並びに通気度が従来の方法と比較して改善されている。

【0030】

通気度：実施例 3 及び比較例 3 で得られたゴム組成物を、直径 10 cm×厚さ 0.5 mm の大きさに加硫し、東洋精機製作所製ガス透過率測定装置 MTC-3 を用いて、60℃における空気を通気度を測定した。数値は、比較例 3 のゴムの値を 100 とした指数で表し、数字の小さい方が優れている（空気を通しにくい）ことを表す。

【0031】

【表 4】

表 IV：クレーマスターバッチのコンパウンド物性

原料名	商品名	比較例 4	実施例 4
配合（重量部）		150	—
比較例 2 マスターバッチ		—	150
実施例 2 マスターバッチ		(50)	(50)
（うちクレー量）	クニピア F（クニミネ工業）	3	3
酸化亜鉛	正同化学（株）製（亜鉛華 #3）	2	2
ステアリン酸	日本油脂（株）製（ビーズステアリン酸）	1.5	1.5
硫黄	鶴見化学工業（株）製（金華印微粉硫黄 150 mesh）	1	1
加硫促進剤	大内新興化学（株）製（ノクセラー NS-F）		
材料物性（室温）		13.7	13.4
300%モジュラス（MPa）		19.4	21.3
破断強度（MPa）		420	470
破断伸び（%）		100	96
通気度（60℃）（指数）			

通気度：比較例 4 の値を 100 としたときの指数。この数字が小さいほうが空気透過率が低いことを示す。

【産業上の利用可能性】

【0032】

本発明に従ったゴム組成物の製造方法によれば従来長時間を要していたウェットマスターバッチの製造が大幅に簡略化できる。また、バンバリーミキサーなどによるゴムの混合時間、エネルギーを少なくでき、新たなゴムの配混合法として有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ポリマー成分を含む液を用いて、品質の劣化等を生じることなく、改良された作業性及び熱効率で、良品質のポリマー組成物を製造する方法の提供。

【解決手段】 ポリマー成分を含む液及びフィラーを含む液をパルス燃焼による衝撃波の雰囲気下に噴射して乾燥させることによりフィラーを含むポリマー組成物を製造する方法

。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 1 1 6 6 6 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 6 7 1 4]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区新橋 5 丁目 3 6 番 1 1 号

氏 名

横浜ゴム株式会社